

[Previous Doc](#) [Next Doc](#) [Go to Doc#](#)
[First Hit](#)

☐ [Generate Collection](#)

L6: Entry 4 of 7

File: JPAB

Feb 5, 1993

PUB-NO: JP405029024A

DOCUMENT-IDENTIFIER: JP 05029024 A

TITLE: HYDROGEN ION DETECTING ELEMENT AND LEAD ACID BATTERY PROVIDED WITH THE SAME

PUBN-DATE: February 5, 1993

INVENTOR-INFORMATION:

NAME

COUNTRY

SAITO, SATORU

FUJITA, YUKO

ASSIGNEE-INFORMATION:

NAME

COUNTRY

JAPAN STORAGE BATTERY CO LTD

APPL-NO: JP03204707

APPL-DATE: July 19, 1991

INT-CL (IPC): H01M 10/48; G01N 27/414

ABSTRACT:

PURPOSE: To display hydrogen ion concentration speedily in the form of voltage by forming a niobium oxide thin film on a metallic surface or on a gate insulating film of an electric field effect type transistor FET, and combining this film and a suitable reference electrode with each other.

CONSTITUTION: FET has a source 1, a drain 2 and a gate 3, and a niobium oxide Nb2O5 thin film is formed on insulation of the gate 3 by means of a plasma CVD method, and a temperature compensating transistor 4 is arranged on the other edge. This FET having ion selectivity and a double junction type silver/silver chloride reference electrode are combined with each other, and it is soaked into various kinds of acid solutions, and a relationship between voltage and hydrogen ion concentration in aqueous solution is found. In this case, voltage between the drain and the source is set to be 2.5V, and electric current of the drain is set to be 100μA. The relationship between the voltage and logarithm of the hydrogen ion concentration shows a linear relationship in a wide range of concentration regardless of kinds of acid. A time until electric potential of the FET is stabilized is considerably short such as within about 5 seconds, so that response speed becomes fast.

COPYRIGHT: (C)1993, JPO&Japio

[Previous Doc](#) [Next Doc](#) [Go to Doc#](#)

(19)日本国特許庁(JP)

(12)公開特許公報(A)

(11)特許出願公開番号

特開平5-29024

(43)公開日 平成5年(1993)2月5日

(51)Int.Cl. ⁶	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
H 0 1 M 10/48	A	8939-4K		
G 0 1 N 27/414		7235-2 J	G 0 1 N 27/ 30	3 0 1 V
		7235-2 J		3 0 1 R

審査請求 未請求 請求項の数2(全 5 頁)

(21)出願番号 特願平3-204707

(22)出願日 平成3年(1991)7月19日

(71)出願人 000004282

日本電池株式会社

京都府京都市南区吉祥院西ノ庄猪之馬場町
1番地

(72)発明者 齊藤 哲

京都市南区吉祥院西ノ庄猪之馬場町1番地
日本電池株式会社内

(72)発明者 藤田 雄耕

京都市南区吉祥院西ノ庄猪之馬場町1番地
日本電池株式会社内

(54)【発明の名称】 水素イオン検出素子およびそれをそなえた鉛蓄電池

(57)【要約】

【目的】 信頼性の高い水素イオン検出素子及びそれを備えた鉛蓄電池を提供する。

【構成】 電界効果型トランジスタのゲート3絶縁膜表面もしくは金属表面に酸化ニオブ薄膜5を形成したことを特徴とする水素イオン電極と照合電極とから構成される水素イオン検出素子、及びそれをそなえた鉛蓄電池。



【特許請求の範囲】

【請求項1】 電界効果型トランジスタのゲート絶縁膜表面もしくは金属表面に酸化ニオブ薄膜を形成したことを特徴とする水素イオン電極と、照合電極とから構成される、水素イオン検出素子。

【請求項2】 請求項1記載の水素イオン検出素子をそなえた鉛蓄電池。

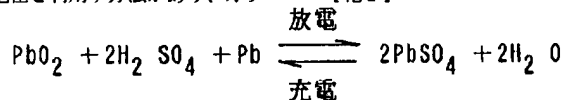
【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、水溶液中の水素イオン濃度を測定する素子と、この素子をそなえた鉛蓄電池に関するものである。

【0002】

【従来の技術】水溶液中の水素イオン濃度を測定する手段としては、水素イオン電極を利用する方法があり、ガラ*



【0004】すなわち、電池の放電が進むにしたがって、電解液の硫酸 (H_2SO_4) が消費され、その濃度が低下し、逆に充電が進むにしたがって硫酸が生成し、その濃度が増大する。換言すると、これらの硫酸の消費量あるいは生成量は、それぞれ放電電気量あるいは充電電気量に比例するので、硫酸の濃度を測定することによって、鉛蓄電池の充放電状態あるいは残存容量を知ることができる。

【0005】このような原理に基づいて、従来、鉛蓄電池の充放電状態を知るために、浮子式比重計や光屈折式比重計が実用に供されている。しかし、これらの比重計は、一般にその寸法が大きく、鉛蓄電池に一体に装着されて使われるのではなく、電解液の一部を鉛蓄電池の外にいったん汲み出してから、その比重を測定するという方法が採用されている。したがって、鉛蓄電池が特に密閉型である場合には、このような比重計は使用できない。

【0006】密閉型鉛蓄電池でも、その電解液濃度を測定し得る方法としては、例えば、西ドイツ特許 2,254,207号(1973)に示されているように、硫酸水溶液と気液平衡状態にある硫酸水溶液の上部の空間部の水蒸気圧が硫酸水溶液の濃度に依存することに着目して、湿度センサにより湿度を測定することによって硫酸水溶液の濃度を測定する方法や、この原理をさらに発展させて、湿度センサを多孔性のポリプロピレン膜の孔を介して拡散してくる水蒸気分圧を湿度センサで測定する方法《J.L. Weininger et. al., J. Electrochem. Soc., 129, 2409(1982)》や、二酸化鉛電極と鉛電極との電位差が硫酸の濃度に依存するという原理に基づいた電極式比重計(例えば特開昭60-62066号)が提案されている。

【0007】

*ス電極を使用したpHメータが広く知られている。また、モリブドリン酸《古大工、村田、池田、日本分析化学会第34年会予稿集、2005、P489(1985)》やドデシルアミン《D. Ammann et. al., Anal. Chem., 53, 2267(1981)》などのイオン感応物質を、例えば高分子で固定化した、いわゆる固体膜型水素イオン電極も提案されている。さらには、水素イオン感応物質として、 SiO_2 、 Al_2O_3 、 Ta_2O_5 などの酸化物や Si_3N_4 《松尾、江刺、電気化学、50,64(1982)》、あるいは窒化チタン(TiN)《脇田、真壁、望月、山根、東、日本化学会第58回春季年会予稿集1,31G17,P360(1989)》を使用したイオン選択性電界効果型トランジスタが提案されている。

【0003】一方、鉛蓄電池において、電池の充放電反応は次式に従う。

【化1】

20※【発明が解決しようとする課題】pHメータをはじめとする水素イオン電極は、従来、一般に、いわゆるpH測定領域(2~12)を越えた領域では、いわゆる、酸誤差あるいはアルカリ誤差といわれるように、ネルンスト式の直線から大幅にずれるので、強酸あるいは強アルカリ水溶液中では使用できなかった。鉛蓄電池で使用される硫酸水溶液の濃度は通常比重約1.28~1.05の範囲(濃度約5.2mol/l~0.8mol/l)にあるために、水素イオン電極を鉛蓄電池の硫酸濃度センサとして使用するという提案は、従来皆無であった。

30【0008】唯一の例外として、上述のようにモリブドリン酸を結着剤で結着した固体膜型水素イオンセンサの場合には、この鉛蓄電池で使用される硫酸水溶液の濃度範囲でネルンスト式に従うことが報告されているが、この方法は現在開発中であり信頼性の点で劣っている。

【0009】また、酸化物や窒化物被膜を取り付けた電界効果型トランジスタを使用して水素イオン濃度を測定する方法の中では、酸化タンタル(Ta_2O_5)がもっとも優れた特性を示すことが報告されている《松尾、江刺、応用物理49 596(1980)》。しかし、この系は鉛蓄電池の電解液に使われる濃度の硫酸の中に浸漬しておく、と、数カ月で電位が不安定になるという欠点がある。また、従来の湿度センサを用いて硫酸濃度を測定する方法の場合、一般に応答が遅いし、硫酸の蒸気が湿度センサを腐食させる難点がある。上述の電極式比重センサの場合には、電極の自己放電が起こるので、ときどき外部から電流を流し、電解酸化還元をしなければならないので、操作上極めて面倒という欠点がある。

【0010】しかも、密閉型鉛蓄電池の場合には、一般に、非常に少量の硫酸水溶液が、セパレータであると同時に電解液保持剤であるガラスマットの中に保持されて

いて、自由電解液はほとんど存在しないため、水素イオン検出素子をこのガラスマツト部の硫酸濃度を測定し得るほどに小型化することが必要である。

【0011】

【課題を解決するための手段】本発明は、水素イオン濃度検出素子のイオン感応物質として酸化ニオブ(Nb_2O_5)を使用し、電界効果型トランジスタのゲート絶縁膜表面もしくは金属表面を酸化ニオブで被覆した水素イオン電極と、照合電極とを組み合わせることによって、上記問題点を解決しようとするものである。

【0012】さらに、この水素イオン検出素子を鉛蓄電池に装着することにより、電解液である硫酸の濃度を検出し、そのことを通して鉛蓄電池の充放電状態を常時知ることができるようにするものである。

【0013】

【作用】本発明者らは、水素イオン感応材料として酸化ニオブ(Nb_2O_5)を用い、電界効果型トランジスタのゲート絶縁膜表面もしくは金属表面を酸化ニオブで被覆した水素イオン検出素子が、水素イオン濃度が 10^{-6}mol/l ～ 2mol/l の範囲で、電位と水素イオン濃度の対数との間に直線関係を示し、その感度(濃度が10倍変化した場合の電位変化)が約60mVであることを発見した。

【0014】酸化ニオブと水素イオンの電位応答メカニズムの詳細は明かではないが、水素イオン感応物質に酸化ニオブを使用したイオン選択性電界効果型トランジスタもしくは水素イオン電極を、水素イオンを含んだ被測定溶液中に入れると、電位Eと水素イオン活量 $[a_{\text{H}^+}]$ mol/lの間には次のネルンスト式が成り立つ。

$$E = 2.303 \times (RT/F) \times \log [a_{\text{H}^+}]$$

【0015】したがって、上記電極と適当な照合電極との間の電圧を測定することによって、被測定溶液中の水素イオン活量を求めることができる。いっぽう、各種酸溶液における、水素イオン活量と濃度の関係はわかっているため、電圧から濃度がわかることになる。しかも、このイオン選択性電界効果型トランジスタもしくは水素イオン電極が、水素イオン濃度 10^{-6}mol/l ～ 2mol/l という通常の薄い濃度範囲のみならず、鉛蓄電池の電解液である硫酸の濃度範囲である 5.2mol/l ～ 0.8mol/l といった広い範囲においても、上述のネルンスト式が成立し、しかもこのような濃度の硫酸中に半年以上もの長期間浸漬においてもその電位特性は変化しないことを発見し、本発明に至った。先にも述べたように、水素イオン電極が一般に、このような高い酸濃度では、ネルンスト式からずれるのが常識であったことを考えると、この発見はきわめて大きな意義をもっていることが、まず理解されるべきである。

【0016】酸化ニオブは、水素イオン感応性にすぐれていることの他に、高濃度の硫酸に侵されないことも、この水素イオン電極が鉛蓄電池に使用できるきわめて大きな要因のひとつである。

【0017】照合電極としては、従来公知の銀-塩化銀電極を用いてもよいし、電界効果型トランジスタの中に、測定電極である水素イオン電極ともども一体に組み込むこともできる。

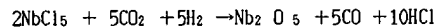
【0018】特に、水素イオン電極に上記電界効果型トランジスタシステムを使用すれば、その断面を $0.23 \times 0.5\text{mm}$ 程度の細線にできるので、鉛蓄電池、特に非常に少量の電解液を含む密閉型鉛蓄電池に装着しやすい。このことは、例えば、モリブドリン酸をポリ塩化ビニルで固定した固体膜型水素イオン電極の断面の直径が10mm以下にはほとんどできないことを考え合わせると理解されるはずである。

【0019】具体的な装着場所としては、鉛蓄電池の電極とセパレータとの間が適しているが、これに限定するものではない。また、鉛蓄電池としては、本発明の効果は、密閉型の場合により顕著にあらわれるが、非密閉型でももちろんその効果は発揮できる。

【0020】

【実施例】以下、本発明を好適な実施例を用いて説明する。

【実施例1】電界効果型トランジスタ(FET,寸法 $0.5 \times 6.5 \times 0.23\text{mm}$)のゲート絶縁膜上に、プラズマCVD法によって酸化ニオブ(Nb_2O_5)薄膜を形成した。原料ガスとしては、五塩化ニオブ(NbCl_5)と二酸化炭素(CO_2)を使用し、キャリアガスとしては水素(H_2)を使用した。基板温度は 800°C とし、 13.56MHz のRFプラズマを使用した。酸化ニオブはつぎの反応式によって得られる。



得られた酸化ニオブ薄膜の厚みは約2000オングストロームであつた。図1は、作製したイオン選択性電界効果型トランジスタの構造を示したもので、図において、1はソース、2はドレイン、3はゲートであり、4は温度補償用のトランジスタ、5はゲート上に形成した酸化ニオブ(Nb_2O_5)薄膜である。

【0021】次に、このイオン選択性電界効果型トランジスタと、ダブルジャンクション型銀-塩化銀照合電極を組み合わせ、各種酸溶液中に浸漬し、水溶液中の水素イオン濃度と電圧との関係を求めた。酸溶液としては、硫酸、塩酸、硝酸の各水溶液を用い、それぞれの濃度を变化させた。この時のイオン選択性電界効果型トランジスタの測定条件は、ドレイン-ソース間電圧(V_{DS})= 2.50V 、ドレイン電流(I_{D})= $100\mu\text{A}$ とした。図2は、その結果を示したもので、図において、○印は硫酸の、●印は塩酸の、□印は硝酸の、それぞれの結果である。図から、酸の種類にかかわらず、水素イオン濃度の対数と電圧の関係は、広い濃度範囲で直線関係を示し、感度(濃度が10倍変化する場合の電圧変化)はいずれも約60mVとなった。また、本発明になるイオン選択性電界効果型トランジスタの電位が安定するまでの時間は約5秒以内と

5

きわめて短く、応答速度が速いことが示された。

【0022】[実施例2] 実施例1と同じ条件で、図3に断面を示した形状の電極の先端部分の金属表面上に、酸化ニオブ(Nb_2O_5)薄膜を形成して水素イオン電極を得た。図において、6は酸化ニオブ(Nb_2O_5)薄膜、7はチタン円板、8はリード線、9はポリカーボネート管、10はハンダ付け部分である。

【0023】[実施例3] つぎに、実施例1で述べたイオン選択性電界効果型トランジスタと、照合電極としての銀一塩化銀電極とを組み合わせて、自動車用鉛蓄電池の電解液中に浸漬して、電池の充放電状態に応じてイオン選択性電界効果型トランジスタと照合電極間の電圧を測定した。図4は、鉛蓄電池への電極の取り付け状態を示したもので、図において、11はイオン選択性電界効果型トランジスタ、12は照合電極、13は正極板、14は負極板、15はセパレータであり、16はイオン選択性電界効果型トランジスタと正極板との接触を防止するための絶縁膜、17は電解液である。イオン選択性電界効果型トランジスタの測定条件は実施例1の場合と同じとした。同時に、浮子式比重計で電解液の比重を測定した。

【0024】図5は、電圧と電解液比重の関係を示したもので、電解液比重が1.28(完全充電状態)の時の電圧は約200mVを示し、電解液比重が1.05(完全放電状態)の時の電圧は約140mVを示し、この濃度範囲では電圧と濃度の対数値は直線関係を示した。図5からわかるように、イオン選択性電界効果型トランジスタと照合電極間の電圧を知ることによって、電解液の比重を知ることができる。鉛蓄電池において、電解液の比重は直接電池の充放電状態を示すことがわかっているため、イオン選択性電界効果型トランジスタと照合電極の間の電圧から、電池の充放電状態を知ることができる。

【0025】

【発明の効果】本発明になる、電界効果型トランジスタのゲート絶縁膜上もしくは金属表面に酸化ニオブ薄膜を形成し、これと適当な照合電極と組み合わせた水素イオン濃度検出素子は、広い範囲の水素イオン濃度を電圧の形で表示することができる。しかも、その取り扱いが簡単で、応答速度が速く、被測定液中に浸漬した状態で連続測定が可能である。

【0026】また、酸化ニオブ薄膜の製法は、実施例で

6

示したプラズマCVD法に限定されるものではなく、金属ニオブ薄膜を高温の酸素雰囲気中で酸化する方法など、その他の種々の方法が利用できる。

【0027】さらに、酸化ニオブとしては、実施例ではその代表的な化合物である五酸化ニオブ(Nb_2O_5)を示したが、これ以外の化学量論比の酸化ニオブ、例えば一酸化ニオブ(NbO)、三酸化ニオブ(Nb_2O_3)、二酸化ニオブ(NbO_2)などを使用した場合も、同様の効果が得られることはいうまでもない。

【0028】また、酸化ニオブ膜は化学的にきわめて安定であるため、長期間の使用が可能で、かつ信頼性はきわめて高い。さらに、膜の部分が小さくても得られる電圧特性は同じであるため、製作方法を工夫すればいくらでも小型化することも可能である。

【0029】したがって、本発明になる水素イオン検出素子は、従来、ガラス電極を用いて測定していたような水素イオン濃度の測定にも有効であるのみならず、鉛蓄電池に取り付けることによって、常時鉛蓄電池の充放電状態を知ることができるという利点を持ち、その工業的価値はきわめて大きい。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明になるイオン選択性電界効果型トランジスタの構造を示した図である。

【図2】各種酸水溶液中における、本発明になるイオン選択性電界効果型トランジスタと照合電極間の電圧と、水素イオン濃度の対数との関係を示した図である。

【図3】本発明になる、金属表面に酸化ニオブ薄膜をそなえた水素イオン電極の断面図である。

【図4】鉛蓄電池に本発明になるイオン選択性電界効果型トランジスタを取り付けた状態を示した図である。

【図5】本発明になるイオン選択性電界効果型トランジスタと照合電極間の電圧と、鉛蓄電池の電解液比重および電池の充放電状態との関係を示した図である。

【符号の説明】

3 ゲート

5 ゲート上に形成した酸化ニオブ薄膜

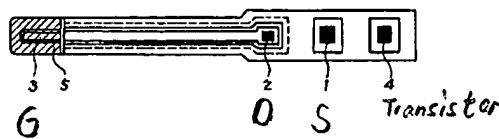
6 酸化ニオブ薄膜

7 チタン円板

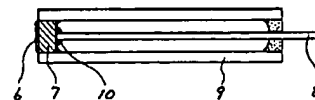
11 イオン選択性電界効果型トランジスタ

12 照合電極

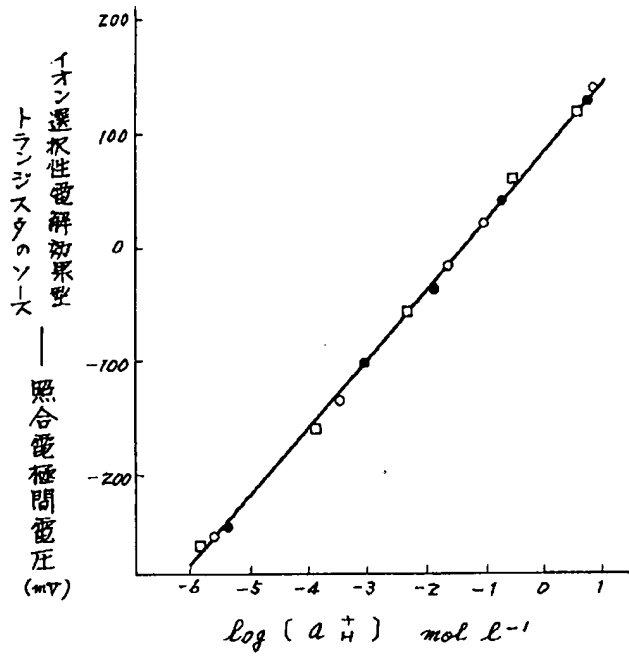
【図1】



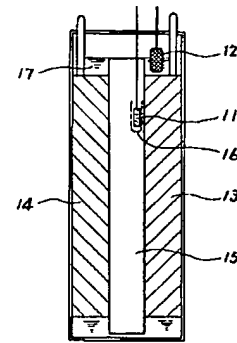
【図3】



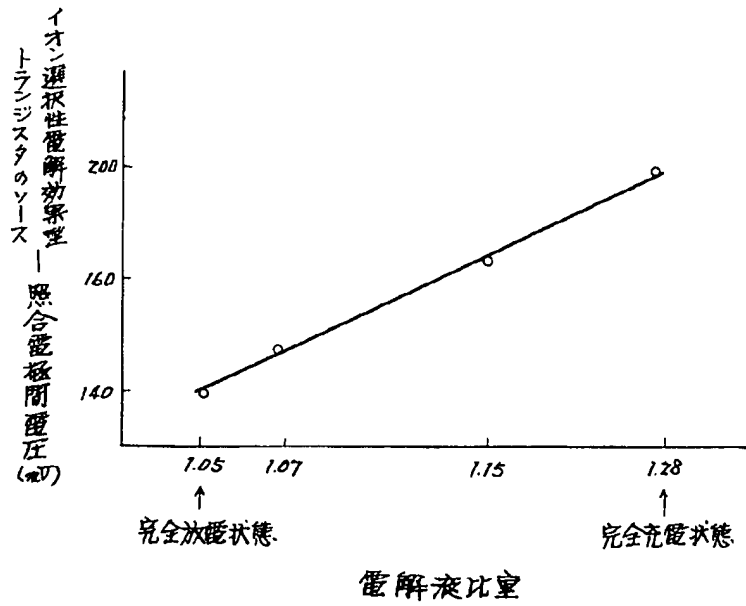
【図2】



【図4】



【図5】



* NOTICES *

JPO and NCIPi are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. **** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

DETAILED DESCRIPTION

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

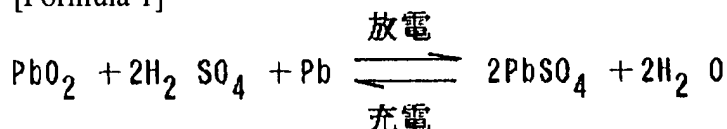
[Industrial Application] This invention relates to the lead accumulator which offered the component which measures the hydrogen ion concentration in a water solution, and this component.

[0002]

[Description of the Prior Art] As a means to measure the hydrogen ion concentration in a water solution, there is use ***** about a hydrogen ion electrode, and the pH meter which used the glass electrode is known widely. Moreover, the so-called solid-state membrane type hydrogen ion electrode which fixed ion inductors, such as molybdophosphoric-acid <<old carpenter, Murata, Ikeda, collection [of the 34th annual convention drafts of Japan Society for Analytical Chemistry], 2D05, P489 (1985)>>, and dodecyl amine <<D.Ammann et.al., Anal.Chem., 53, and 2267(1981)>>, with the macromolecule is also proposed. As a hydrogen ion inductor, furthermore, SiO₂ and aluminum 2O₃, Ta 2O₅ etc. -- an oxide, Si₃N₄ <<Matsuo, Esashi, electrochemistry, 50, and 64 (1982)>> -- Or titanium nitride (TiN) <<Wakita, Makabe, Mochizuki, Yamane, the east, the collection 1 of the 58th time spring annual convention drafts of the Chemical Society of Japan, 3IG17, and the ion-selective electric field effect mold transistor that used P360 (1989)>> are proposed.

[0003] On the other hand, in a lead accumulator, the charge-and-discharge reaction of a cell follows a degree type.

[Formula 1]



[0004] That is, the sulfuric acid (H₂SO₄) of the electrolytic solution is consumed, the concentration falls as discharge of a cell progresses, a sulfuric acid generates as charge progresses conversely, and the concentration increases. If it puts in another way, since the consumption or the amount of generation of these sulfuric acids is proportional to discharge quantity of electricity or charge quantity of electricity, respectively, the charge-and-discharge condition or remaining capacity of a lead accumulator can be known by measuring the concentration of a sulfuric acid.

[0005] Practical use is presented with the float type aerometer or the optical refraction type aerometer in order to know the charge-and-discharge condition of a lead accumulator conventionally based on such a principle. However, generally, the dimension is large and, as for these aerometers, the method of measuring the specific gravity, once it is not used for a lead accumulator, being equipped at one but pumps out some electrolytic solutions besides a lead accumulator is adopted. Therefore, such an aerometer cannot be used when especially a lead accumulator is closed mold.

[0006] As an approach of measuring the electrolytic-solution concentration, a sealed lead acid battery For example, as shown in West Germany JP,2,254,207,B (1973) It notes that the water vapor pressure of the space section of the upper part of a sulfuric-acid water solution and the sulfuric-acid water solution

in a vapor-liquid-equilibrium condition is dependent on the concentration of a sulfuric-acid water solution. The approach of measuring the concentration of a sulfuric-acid water solution by measuring humidity with a humidity sensor, This principle is developed further. Approach <<J.L.Weininger et.al. which measures the partial pressure of the steam which diffuses a humidity sensor through the hole of the porous polypropylene film with a humidity sensor, J.Electrochem.Soc., 129, and 2409 (1982)>>, The electrode type aerometer (for example, JP,60-62066,A) based on the principle that the potential difference of a lead dioxide electrode and a lead electrode is dependent on the concentration of a sulfuric acid is proposed.

[0007]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] Conventionally, generally, since hydrogen ion electrodes including a pH meter shifted from the straight line of a Nernst equation sharply like the so-called acid error or the so-called alkali error in the field beyond the so-called pH measurement field (2-12), they were not able to be used in strong acid or a strong-base water solution. Since the concentration of the sulfuric-acid water solution used with a lead accumulator was usually in specific gravity about 1.28 to 1.05 range (concentration about 5.2 mol/l -, and 0.8 mol/l), there was no proposal of using a hydrogen ion electrode as a sulfuric-acid concentration sensor of a lead accumulator, conventionally.

[0008] As an only exception, although following a Nernst equation by the density range of the sulfuric-acid water solution used with this lead accumulator is reported, in the case of the solid-state membrane type hydrogen ion sensor which bound the molybdophosphoric acid with the binder as mentioned above, this approach is current developed, and is inferior to it in respect of dependability.

[0009] Moreover, in the approach of measuring hydrogen ion concentration using the field effect transistor which attached oxide and a nitride coat, it is tantalum oxide (Ta 2O5). <<Matsuo, Esashi where it is reported that the most excellent property is shown Application physics 49 596 (1980)>>. However, when this system is immersed into the sulfuric acid of the concentration used for the electrolytic solution of a lead accumulator, it has the fault that potential becomes unstable in several months. Moreover, in the case of the approach of measuring sulfuric-acid concentration using the conventional humidity sensor, generally a response is slow and there is a difficulty that the steam of a sulfuric acid makes a humidity sensor corrode. In the case of an above-mentioned electrode type specific gravity sensor, from the exterior, since the self-discharge of an electrode happens, since a sink and electrolytic oxidation reduction must be carried out, there is sometimes a fault of being very troublesome on actuation about a current.

[0010] And in the case of a sealed lead acid battery, while a general very little sulfuric-acid water solution is a separator, it is held in the fiberglass mat which is an electrolytic-solution hold-back agent, and since the free electrolytic solution hardly exists, it needs to miniaturize a hydrogen ion sensing element, so that the sulfuric-acid concentration of this fiberglass mat section can be measured.

[0011]

[Means for Solving the Problem] This invention tends to solve the above-mentioned trouble by using niobium oxide (Nb 2O5) as an ion inductor of a hydrogen-ion density sensing element, and combining the hydrogen ion electrode which covered the gate-dielectric-film front face or surface of metal of a field effect transistor with niobium oxide, and a reference electrode.

[0012] Furthermore, the concentration of the sulfuric acid which is the electrolytic solution is detected, and it enables it to always get to know the charge-and-discharge condition of a lead accumulator through that by equipping a lead accumulator with this hydrogen ion sensing element.

[0013]

[Function] For the hydrogen ion sensing element which covered the gate-dielectric-film front face or surface of metal of a field effect transistor with niobium oxide, hydrogen ion concentration is [this invention persons] / 1 - 2 mol/l ten to 6 mol, using niobium oxide (Nb 2O5) as a hydrogen ion induction ingredient. It was the range, and straight-line relation was shown between potential and the logarithm of hydrogen ion concentration, and it discovered that the sensibility (potential change when concentration changes 10 times) was about 60mV.

[0014] The detail of the potential response mechanism of niobium oxide and a hydrogen ion is potential

E, and hydrogen-ion-activity $[aH^+]$ mol / l, if the ion-selective electric field effect mold transistor or hydrogen ion electrode which used niobium oxide for the hydrogen ion inductor is put in into the measured solution containing a hydrogen ion, although it is not in **. In between, the following Nernst equation is realized.

$$E = 2.303 \times (RT/F) \times \log [aH^+]$$

[0015] Therefore, the hydrogen ion activity in a measured solution can be calculated by measuring the electrical potential difference between the above-mentioned electrode and a suitable reference electrode. Since the relation of the hydrogen ion activity and concentration in ***** and various acid solutions is known, an electrical potential difference will show concentration. And this ion-selective electric field effect mold transistor or a hydrogen ion electrode hydrogen-ion-concentration 10-6mol/l - 2 mol/l ** -- 5.2 mol/l -0.8 which is the density range of the sulfuric acid which is the electrolytic solution of not only the usual thin density range to say but a lead accumulator mol/l Also in the said large range ** -- Even if the above-mentioned Nernst equation was materialized and it was moreover immersed more than half a year into the sulfuric acid of such concentration for a long period of time [thing], the potential property discovered not changing and resulted in this invention. If it considers that it was common sense that a hydrogen ion electrode generally shifts from a Nernst equation by such high acid concentration as stated also in advance, it should be understood first that this discovery has a very big meaning.

[0016] Niobium oxide is one of the very big factors to which this hydrogen ion electrode can also use not being invaded by the high-concentration sulfuric acid other than excelling in hydrogen ion sensitivity for a lead accumulator.

[0017] As a reference electrode, a well-known silver-silver silver chloride electrode may be used conventionally, and ** can also incorporate at one the hydrogen ion electrode which is a measuring electrode into a field effect transistor.

[0018] If the above-mentioned field effect transistor system is especially used for a hydrogen ion electrode, it will be 0.23x0.5mm about the cross section. Since it is made to the thin line of extent, it is easy to equip a lead accumulator, especially the sealed lead acid battery containing the very little electrolytic solution. It should be understood that the diameter of the cross section of the solid-state membrane type hydrogen ion electrode with which this fixed the molybdophosphoric acid by the polyvinyl chloride considers that it can hardly do at 10mm or less.

[0019] As a concrete wearing location, although between the electrode of a lead accumulator and separators is suitable, it does not limit to this. Moreover, as a lead accumulator, although the effectiveness of this invention appears notably by the case of closed mold, of course, the effectiveness can carry out an exertion radical also with non-closed mold.

[0020]

[Example] Hereafter, this invention is explained using a suitable example.

Therefore on the gate dielectric film of a [example 1] field effect transistor (FET, dimension of 0.5x6.5x0.23mm), the niobium oxide (Nb 2O5) thin film was formed at the plasma-CVD method. As material gas, 5 chlorination niobium (NbCl5) and a carbon dioxide (CO2) were used, and hydrogen (H2) was used as carrier gas. It considers as 800 ** and substrate temperature is 13.56 MHz. RF plasma was used. Niobium oxide is obtained by the following reaction formula.

$2NbCl_5(s) + 5CO_2 \rightarrow Nb_2O_5 + 5CO + 10HCl$ -- the thickness of the niobium oxide thin film obtained +5H2 ->Nb2 O

5+5CO+10HCl -- about 2000A -- *****. Drawing 1 is what showed the structure of the produced ion-selective electric field effect mold transistor, as for the source and 2, in drawing, 1 is [a drain and 3] the gates, and the transistor for temperature compensations in 4 and 5 are the niobium oxide (Nb 2O5) thin films formed on the gate.

[0021] Next, it was immersed into [various] the acid solution combining this ion-selective electric field effect mold transistor and a double junction type silver-silver chloride reference electrode, and asked for the relation between the hydrogen ion concentration in a water solution, and an electrical potential difference. Each concentration was changed using each water solution of a sulfuric acid, a hydrochloric acid, and a nitric acid as an acid solution. The Measuring condition of the ion-selective electric field effect mold transistor at this time is electrical-potential-difference (VDS) =2.50V and drain current (ID)

=100 between the drain-sources. μA It carried out. Drawing 2 is what showed the result, and, for O mark, ** mark of a hydrochloric acid of - mark of a sulfuric acid is in drawing as a result of [each] a nitric acid. Irrespective of the class of acid, the logarithm of hydrogen ion concentration and the relation of an electrical potential difference showed straight-line relation by the large density range, and each sensibility (electrical-potential-difference change in case concentration changes 10 times) was set to about 60mV from drawing. Moreover, time amount until the potential of the ion-selective electric field effect mold transistor which becomes this invention is stabilized is about 5. It was shown that it is very as short as less than a second, and a speed of response is quick.

[0022] On the same conditions as the [example 2] example 1, the niobium oxide (Nb_2O_5) thin film was formed on the surface of metal for the point of the electrode of the configuration which showed the cross section in drawing 3, and the hydrogen ion electrode was obtained. For a niobium oxide (Nb_2O_5) thin film and 7, as for lead wire and 9, in drawing, a titanium disk and 8 are [6 / polycarbonate tubing and 10] soldering parts.

[0023] [Example 3] Next, combining the ion-selective electric field effect mold transistor stated in the example 1, and the silver-silver chloride electrode as a reference electrode, it was immersed into the electrolytic solution of the lead accumulator for automobiles, and the electrical potential difference between an ion-selective electric field effect mold transistor and a reference electrode was measured according to the charge-and-discharge condition of a cell. Drawing 4 is what showed the installation condition of the electrode to a lead accumulator, for an ion-selective electric field effect mold transistor and 12, as for a positive-electrode plate and 14, in drawing, a reference electrode and 13 are [11 / a negative-electrode plate and 15] separators, and an insulator layer for 16 to prevent contact to an ion-selective electric field effect mold transistor and a positive-electrode plate and 17 are the electrolytic solutions. The Measuring condition of an ion-selective electric field effect mold transistor presupposed that it is the same as the case of an example 1. To coincidence, the specific gravity of the electrolytic solution was measured with the float type aerometer.

[0024] an electrical potential difference in case drawing 5 is what showed the relation between an electrical potential difference and electrolytic-solution specific gravity and electrolytic-solution specific gravity is 1.28 (full charge condition) -- abbreviation an electrical potential difference in case 200mV is shown and electrolytic-solution specific gravity is 1.05 (full discharge condition) -- abbreviation 140mV -- being shown -- this density range -- the logarithm of an electrical potential difference and concentration -- the value showed straight-line relation. The specific gravity of the electrolytic solution can be known by getting to know the electrical potential difference between an ion-selective electric field effect mold transistor and a reference electrode so that drawing 5 may show. In a lead accumulator, since, as for the specific gravity of the electrolytic solution, it turns out that the charge-and-discharge condition of a direct cell is shown, the charge-and-discharge condition of a cell can be known from the electrical potential difference between an ion-selective electric field effect mold transistor and a reference electrode.

[0025]

[Effect of the Invention] A niobium oxide thin film can be formed in the gate-dielectric-film top of a field effect transistor or surface of metal which becomes this invention, and the hydrogen-ion-concentration sensing element combined with this and a suitable reference electrode can display the hydrogen ion concentration of the large range in the form of an electrical potential difference. And the handling is easy, a speed of response is quick, and continuous measurement is possible in the condition of having been immersed into measured liquid.

[0026] Moreover, the process of a niobium oxide thin film is not limited to the plasma-CVD method shown in the example, and the other various approaches, such as the approach of oxidizing a metal niobium thin film in a hot oxygen ambient atmosphere, can be used for it.

[0027] Furthermore, although the example showed 5 oxidization 2 niobium (Nb_2O_5) which is the typical compound as niobium oxide, also when the niobium oxide of stoichiometry other than this, for example, 1 niobium oxide, (NbO), 3 oxidization 2 niobium (Nb_2O_3), diacid-ized niobium (NbO_2), etc. are used, it cannot be overemphasized that the same effectiveness is acquired.

[0028] Moreover, since it is chemical very stable, prolonged use is possible for the niobium oxide film, and it is very reliable. Furthermore, since it is the same, the voltage characteristic acquired even if a membranous part is small can also be miniaturized without limit, if the manufacture approach is devised.

[0029] Therefore, therefore, it the hydrogen ion sensing element which becomes this invention is not only effective also in measurement of the thin hydrogen ion concentration measured using the glass electrode, but has conventionally the advantage that the charge-and-discharge condition of a lead accumulator can always be known in attaching in a lead accumulator, and the industrial value is very large.

[Translation done.]

* NOTICES *

JPO and NCIPi are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. **** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

DESCRIPTION OF DRAWINGS

[Brief Description of the Drawings]

[Drawing 1] It is drawing having shown the structure of the ion-selective electric field effect mold transistor which becomes this invention.

[Drawing 2] It is drawing having shown the relation between the ion-selective electric field effect mold transistor which becomes this invention in [various] an acid water solution, the electrical potential difference between reference electrodes, and the logarithm of hydrogen ion concentration.

[Drawing 3] It is the sectional view of the hydrogen ion electrode which offered the niobium oxide thin film on the surface of metal which becomes this invention.

[Drawing 4] It is drawing having shown the condition of having attached the ion-selective electric field effect mold transistor which becomes this invention in the lead accumulator.

[Drawing 5] It is drawing having shown the ion-selective electric field effect mold transistor which becomes this invention, the electrical potential difference between reference electrodes, and the electrolytic-solution specific gravity of a lead accumulator and relation with the charge-and-discharge condition of a cell.

[Description of Notations]

3 Gate

5 Niobium Oxide Thin Film Formed on Gate

6 Niobium Oxide Thin Film

7 Titanium Disk

11 Ion-selective Electric Field Effect Mold Transistor

12 Reference Electrode

[Translation done.]